

JUL 29 1998

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#3
12/7/98

In re application of:

Applicant: Eric BENAZZI et al.

Serial No.: 09/103,528

Filed: June 24, 1998

For: EU-1 ZEOLITE CATALYST AND A PROCESS FOR IMPROVING THE
POUR POINT FEEDS CONTAINING PARAFFINS

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

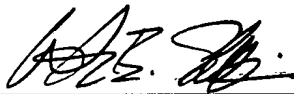
Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the following priority document for this application:

1. French application No. 9707928.

Acknowledgement of the receipt thereof is requested.

Respectfully submitted,



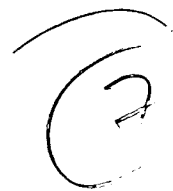
Harry B. Shubin
Attorney for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I, Suite 1400
2200 Clarendon Boulevard
Arlington, Virginia 22201
(703) 812-5306 (Direct Dial)
Internet Address: shubin@mwzb.com

RECEIVED
GROUP 1300
23 JUL 98 11:10:50

Filed: July 29, 1998

K:\PAT\PET\1673\priority document.wpd



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

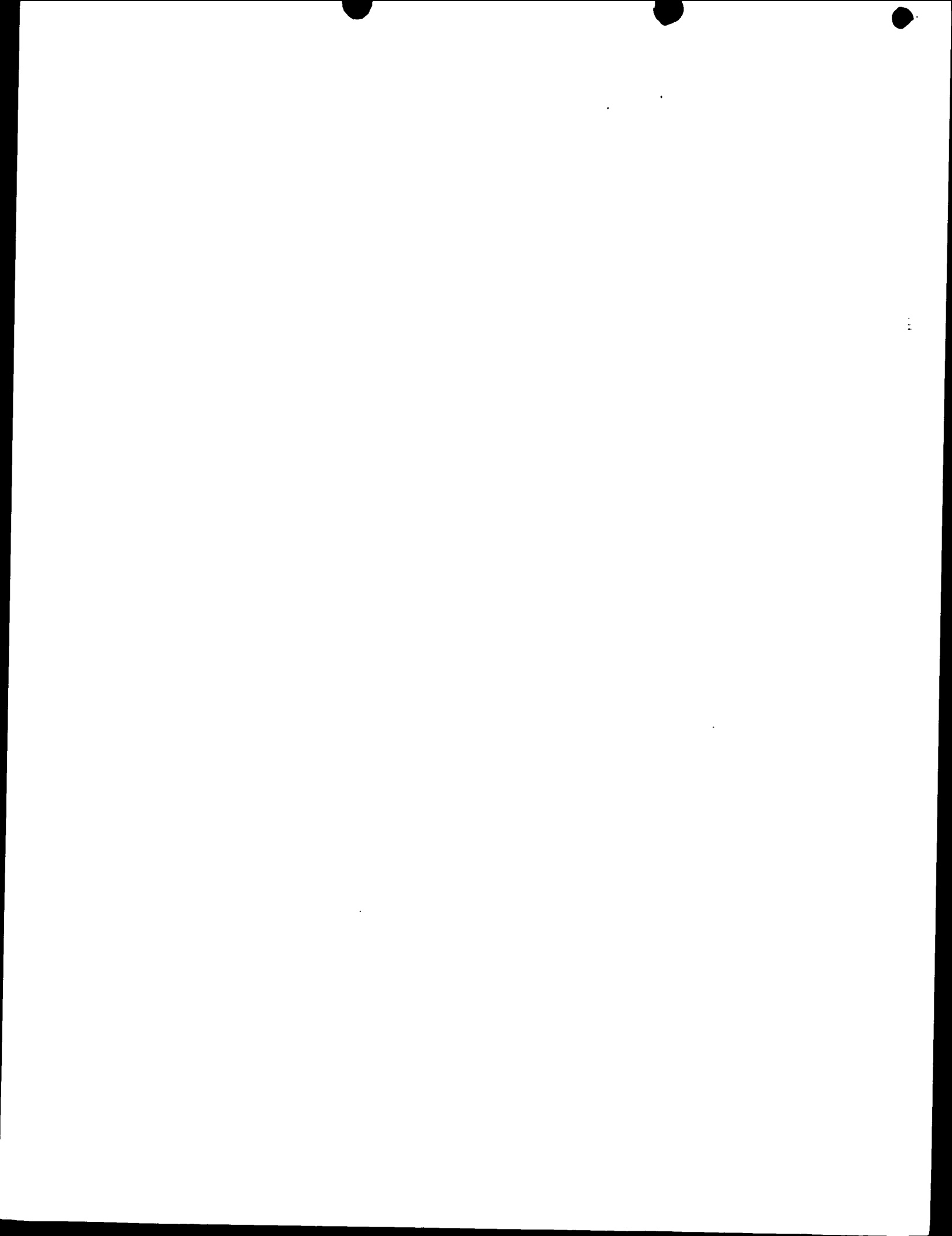
Fait à Paris, le 03 JUIN 1993

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Reservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

25 JUN 1997

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

97 07928

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

75

DATE DE DÉPÔT

25.6.97

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
1 & 4 Avenue de Bois Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX FRANCE

n° du pouvoir permanent références du correspondant MT/MG téléphone 01 47 52 69.99

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale

☐ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

date

Établissement du rapport de recherche

☐ diffère ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

ZÉOLITHE EU-1, CATALYSEUR ET PROCÉDÉ POUR L'AMÉLIORATION DU
POINT D'ÉCOULEMENT DE CHARGES CONTENANT DES PARAFFINES.

3 DEMANDEUR (S)

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE

Nationalité (s) française

Adresse (s) complète (s)

Pays

1 & 4 Avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement; au dépôt: joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PREPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

Ingénieur en Chef
François ANDRÉEFF





DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9707928

TITRE DE L'INVENTION :

**PROCÉDÉ ET CATALYSEUR POUR L'AMÉLIORATION DU POINT
D'ÉCOULEMENT DE CHARGES CONTENANT DES PARAFFINES AVEC UN
CATALYSEUR A BASE DE ZÉOLITHE EU-1**

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

François ANDRÉEFF
Ingénieur en Chef au Département Brevets
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BENAZZI Eric
44, rue le Val Sablons
78400 CHATOU FRANCE

BRIOT Patrick
56, rue de la Convention
38200 VIENNE FRANCE

GEORGE-MARCHAL Nathalie
8, rue Geoffroy Saint Hilaire
75005 PARIS FRANCE

BILLON Alain
24 Boulevard d'Angleterre
78110 LE VESINET FRANCE

GUERET Christophe
56, rue de la Convention
38200 VIENNE FRANCE

MARION Pierre
75, rue de Partay
75013 PARIS FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

7 juillet 1997

Ingénieur en Chef



François ANDRÉEFF

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDI- CATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
20, 21, 22			X	5/11/97	PM - 10 NOV 1997

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

La présente invention concerne un procédé pour améliorer le point d'écoulement de charges contenant des paraffines, linéaires et/ou peu ramifiées, longues (plus de 10 atomes de carbone), en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe
5 présentant un point d'écoulement bas et un haut indice de viscosité pour les bases huiles.

La présente invention a également pour objet une zéolithe EU-1 dans laquelle une partie des éléments Al, Fe, Ga ou B a été ôtée, par exemple désaluminée, le
10 catalyseur contenant ladite zéolithe, son utilisation pour la conversion des hydrocarbures et le procédé de réduction du point d'écoulement avec ce catalyseur.

Art antérieur

15 Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions. Cependant, la quantité de paraffines issues directement du pétrole, non traitées, et possédant les propriétés adéquates pour constituer des bons lubrifiants est très faible par rapport à la demande croissante dans ce secteur.

20 Le traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en
25 tant que huiles de base ou en tant que kérosène ou carburéacteur (jet fuel).

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles ou dans le kérosène ou carburéacteur conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des
30 phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que le propane ou
35 la méthyl-éthyl cétone, on parle alors de déparaffinage au propane ou à la méthyl

éthyl-cétone (MEK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, longues et pas toujours aisées à mettre en oeuvre.

5 Un autre moyen est un craquage sélectif des chaînes paraffiniques linéaires les plus longues qui conduit à la formation de composés de poids moléculaire plus faible dont une partie peut être éliminée par distillation.

10 Compte tenu de leur sélectivité de forme les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés. L'idée qui prévaut à leur utilisation est qu'il existe des structures zéolithiques dont les ouvertures de pores sont telles qu'elles permettent l'entrée dans leur microporosité des paraffines linéaires longues ou très peu branchées mais en excluent les paraffines ramifiées, les naphthènes et les aromatiques. Ce phénomène conduit ainsi à un craquage sélectif des paraffines linéaires ou très peu branchées.

15 Des catalyseurs à base de zéolithes ayant des tailles de pores intermédiaires telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés.

20 Les procédés utilisant ces zéolithes permettent d'obtenir des huiles par craquage de charges contenant des quantités de paraffines linéaires ou très peu branchées inférieures à 50 % poids. Cependant, pour des charges contenant des quantités supérieures de ces composés il est apparu que leur craquage conduit à la formation de quantités importantes de produits de poids moléculaires plus faibles, tels que du butane, propane, éthane et méthane, ce qui réduit considérablement le rendement en
25 produits recherchés.

Pour pallier à ces inconvénients, la demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point de catalyseurs favorisant également une isomérisation de ces composés.

30

Objet de l'invention

Un objet de l'invention est un procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge paraffinique comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur à base de zéolithe
35 EU-1 et comprenant au moins un élément hydro-déshydrogénant, à une température

comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse volumique horaire entre 0,05 et 100 h⁻¹, en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000 l/l de charge.

- 5 La zéolithe EU-1, sous forme hydrogène, désignée par H-EU-1 et obtenue par calcination et/ou échanges ioniques de la zéolithe EU-1 brute de synthèse, employée dans le procédé selon l'invention ainsi que son mode de synthèse sont décrits dans le brevet EP-42226 B1. Cette zéolithe a pour composition molaire 0,5 à 1,5 R₂O : T₂O₃ : au moins 10 XO₂ : 0 à 100 H₂O dans laquelle R est un cation monovalent ou 1/n d'un cation de valence n, X est du silicium et/ou germanium, T est Al, Fe, Ga ou B et l'eau est de l'eau d'hydratation s'additionnant à l'eau présente à l'origine quand R est H. Cette zéolithe EU-1 est caractérisée par un tableau de diffraction des rayons X qui est le suivant :

- 15 Tableau de diffraction des rayons X de la zéolithe sous sa forme Na-H-EU-1, c'est à dire qui est partiellement sous forme hydrogène et qui contient du sodium.

dhkl (Å)	I/I ₀
11,11 ± 0,15	TF
10,03 ± 0,15	TF
9,78 ± 0,15	f
7,62 ± 0,15	f
6,84 ± 0,10	m
6,21 ± 0,10	tf
5,73 ± 0,10	f
4,87 ± 0,08	tf
4,60 ± 0,08	TF
4,30 ± 0,08	TF
3,97 ± 0,06	TF
3,77 ± 0,06	F
3,71 ± 0,04	f
3,63 ± 0,04	tf
3,42 ± 0,04	m
3,33 ± 0,04	m
3,27 ± 0,04	F
3,23 ± 0,04	m

3,15 ± 0,04	f
3,07 ± 0,04	f
2,93 ± 0,04	f
2,69 ± 0,04	f
2,63 ± 0,04	tf
2,57 ± 0,04	tf
2,51 ± 0,03	f
2,45 ± 0,03	tf
2,41 ± 0,03	tf
2,32 ± 0,02	tf
2,29 ± 0,02	tf
2,11 ± 0,02	tf

I/I₀ représente les intensités relatives des pics graduées selon l'échelle suivante :

f = faible (I/I₀ compris entre 0 et 20),

m = moyen (I/I₀ compris entre 20 et 40),

F = Fort (I/I₀ compris entre 40 et 60),

TF = Très Fort (I/I₀ compris entre 60 et 100).

5

La zéolithe EU-1 de type structural EUO, utilisée dans la présente invention, possède un réseau microporeux monodimensionnel dont l'ouverture de pore est délimitée par 10 atomes T (atomes tétraédriques : Si, Al, Ga, Fe..), et dont le diamètre des pores est de 4,1 X 5,7 Å. Cette structure est décrite dans " l'Atlas of Zeolites Structure Types", W.M. Meier et D.H. Olson and Ch. Baerlocher, Fourth Edition, 1996. Cette zéolithe possède également le long de ces canaux principaux de larges poches latérales, dont les ouvertures de pores sont délimitées par 10 atomes T (atomes tétraédriques : Si, Al, Ga, Fe..), et dont les dimensions sont d'environ 6,8 x 5,8 Å.

On entend par le terme ouverture de pores à 10 ou 12 atomes tétraédriques (T) des pores constitués de 10 ou 12 côtés.

10

15

Avantageusement ce procédé permet de convertir une charge possédant un haut point d'écoulement en un mélange (par exemple huile) possédant un point d'écoulement plus bas et dans le cas de l'huile, un haut indice de viscosité. Il est également applicable pour la réduction du point d'écoulement des gazoles par exemple.

20

La charge est composée, entre autre, de paraffines linéaires et/ou peu ramifiées comportant au moins 10 atomes de carbone, de préférence de 15 à 50 atomes de carbone et avantageusement de 15 à 40 atomes de carbone. Les charges lourdes comportent des paraffines ayant essentiellement plus de 30 atomes de carbone et fournissent les bases huiles, les gazoles sont plus légers et comportent des paraffines à 10 à 30 atomes de carbone.

Les produits isomérisés contiennent généralement entre environ 65 et 80 % de produits monobranchés et entre environ 20 et 35 % de produits multibranchés. On entend par produits monobranchés des paraffines linéaires comportant un seul groupe méthyle, et par produits dibranchés des paraffines linéaires comportant 2 groupes méthyles qui ne sont pas portés par le même atome de carbone. Par extension on définit les multibranchés.

D'autre part le catalyseur comporte au moins une fonction hydro-déshydrogénante, par exemple un métal du groupe VIII (noble ou non noble) ou une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VIII et d'au moins un métal ou composé du groupe VI, et la réaction est réalisée dans les conditions décrites ci-après.

L'utilisation de zéolithe EU-1 selon l'invention dans les conditions décrites ci-dessus permet, notamment, la production de produits à faible point d'écoulement et d'huiles à haut indice de viscosité avec de bons rendements.

Description détaillée de l'invention

La zéolithe EU-1 présente un rapport atomique Si/T compris entre 5 et 600 et en particulier entre 10 et 300.

Le rapport Si/T global de la zéolithe ainsi que la composition chimique des échantillons sont déterminés par fluorescence X et absorption atomique

La zéolithe EU-1 utilisée dans le procédé selon l'invention peut être obtenue avec le rapport Si/T désiré, pour l'application catalytique selon l'invention, directement à la synthèse en ajustant les conditions opératoires de synthèse. Puis la zéolithe est calcinée et échangée par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel

d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium de la zéolithe qui une fois calcinée conduit à la forme hydrogène de la zéolithe.

5 Avantageusement, dans d'autres cas la zéolithe EU-1 ayant subi un traitement visant à éliminer en partie des éléments T par exemple l'aluminium (dans ce cas on parlera de désalumination) de façon à augmenter le rapport Si/T bas obtenu par synthèse.

Le rapport Si/T est d'au moins 10, de préférence au moins 20, ou mieux supérieur à 60, et généralement il est employé des zéolithes EU-1 avec des rapports Si/Al d'au
10 plus 600 et de préférence d'au plus 300.

Un autre objet de l'invention est constitué par ladite zéolithe.

15 Pour préparer la zéolithe EU-1 désaluminée selon l'invention, dans le cas préféré où T est Al, deux méthodes de désalumination peuvent être employées, à partir de la zéolithe EU-1 brute de synthèse comprenant du structurant organique. Elles sont décrites ci-après. Mais toute autre méthode connue de l'homme du métier entre aussi dans le cadre de l'invention. Ces méthodes décrites pour l'aluminium (Al) peuvent également être valables pour les autres éléments T.

20

La première méthode dite de l'attaque acide directe comprend une première étape de calcination sous flux d'air sec, à une température généralement comprise entre environ 450 et 550°C, qui a pour but d'éliminer le structurant organique présent dans la microporosité de la zéolithe, suivie d'une étape de traitement par une solution
25 aqueuse d'un acide minéral tel que HNO_3 ou HCl ou organique tel que $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.

Cette dernière étape peut être répétée autant de fois qu'il est nécessaire afin d'obtenir le niveau de désalumination voulue. Entre ces deux étapes il est possible de réaliser un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin,
30 en particulier le sodium. De même, à la fin du traitement de désalumination par attaque acide directe, il est possible de réaliser un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer les cations alcalins résiduels et en particulier le sodium.

35 Pour atteindre le rapport Si/Al désiré, il est nécessaire de bien choisir les conditions opératoires ; de ce point de vue les paramètres les plus critiques sont la température

du traitement par la solution aqueuse d'acide, la concentration de ce dernier, sa nature, le rapport entre la quantité de solution acide et la masse de zéolithe traitée, la durée du traitement et le nombre de traitement réalisés.

- 5 On peut également effectuer des traitements de désalumination par des composés chimiques désaluminants tels que (à titre d'exemples et de façon non exhaustive) le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), l'hexafluorosilicate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$, l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono et disodique. Ces réactifs peuvent être utilisés en solution ou en phase gaz par exemple dans le cas de
- 10 SiCl_4 .

La deuxième méthode dite de traitement thermique (en particulier à la vapeur d'eau ou "steaming") + attaque acide, comprend, dans un premier temps, la calcination sous flux d'air sec, à une température généralement comprise entre environ 450 et 550°C,

15 qui a pour but d'éliminer le structurant organique occlus dans la microporosité de la zéolithe. Puis le solide ainsi obtenu est soumis à un ou plusieurs échanges ioniques par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, le cation alcalin, en particulier le sodium, présent en position cationique dans la zéolithe. La zéolithe ainsi obtenue est soumise à au

20 moins un cycle de désalumination de charpente, comportant au moins un traitement thermique réalisé, éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, à une température généralement comprise entre 500 et 900°C, et éventuellement suivie d'au moins une attaque acide par une solution aqueuse d'un acide minéral ou organique tel que défini précédemment. Les conditions de calcination en présence de

25 vapeur d'eau (température, pression de vapeur d'eau et durée du traitement) ainsi que les conditions d'attaque acide post-calcination (durée de l'attaque, concentration de l'acide, nature de l'acide utilisé et le rapport entre le volume d'acide et la masse de zéolithe), sont adaptées de manière à obtenir le niveau de désalumination souhaité. Dans le même but on peut aussi jouer sur le nombre de cycles traitement thermique-attaque acide qui sont effectués.

30

Une variante de cette deuxième méthode peut constituer à remplacer l'étape dite de l'attaque acide, c'est-à-dire du traitement par une solution d'acide, par un traitement par une solution d'un composé chimique désaluminant tels que, par exemple, ceux

35 cités précédemment à savoir le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), l'hexafluorosilicate

d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$, l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) ainsi que sa forme mono et disodique.

5 Dans le cas préféré où T est Al, le cycle de désalumination de la charpente, comportant au moins une étape de traitement thermique, réalisé éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau, et au moins une étape d'attaque en milieu acide de la zéolithe EU-1, peut être répété autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir la zéolithe EU-1 désaluminée possédant les caractéristiques désirées. De même, suite au traitement thermique, réalisé éventuellement et de préférence en
10 présence de vapeur d'eau, plusieurs attaques acides successives, avec des solutions en acide de concentrations différentes, peuvent être opérées.

Une variante de cette deuxième méthode de calcination peut consister à réaliser le traitement thermique de la zéolithe EU-1 contenant le structurant organique, à une
15 température généralement comprise entre 500 et 850°C, éventuellement et de préférence en présence de vapeur d'eau. Dans ce cas les étapes de calcination du structurant organique et de désalumination de la charpente sont réalisées simultanément. Puis, la zéolithe est éventuellement traitée par au moins une solution aqueuse d'un acide minéral (par exemple de HNO_3 ou de HCl) ou
20 organique ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par exemple). Enfin, le solide ainsi obtenu peut être éventuellement soumis à au moins un échange ionique par au moins une solution NH_4NO_3 , de manière à éliminer pratiquement tout cation alcalin, en particulier le sodium, présent en position cationique dans la zéolithe.

25 La zéolithe EU-1 (et avantageusement celle où le rapport Si/T est supérieur à 20) selon l'invention est au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène (H^+). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 10% et de préférence inférieur à 5% et de manière encore plus préférée inférieur à 1%.

30 Le catalyseur objet de l'invention contient un zéolithe EU-1 de rapport Si/T d'au moins 10, en mélange ou non avec une matrice, et éventuellement au moins un élément hydro-déshydrogénant, qui est un métal noble ou une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VI et d'au moins un métal ou composé du groupe VIII.

Le catalyseur utilisé dans le procédé selon l'invention contient au moins un élément hydro-déshydrogénant, par exemple au moins un métal du groupe VIII. Il peut s'agir d'un métal noble et avantageusement choisi dans le groupe formé par le Pt ou le Pd, qui est introduit dans le tamis moléculaire par exemple par imprégnation à sec, par
 5 échange ionique ou toute autre méthode connue de l'homme du métier, ou bien qui est introduit dans la matrice.

La teneur en métal ainsi introduit, exprimée en % poids par rapport à la masse de tamis moléculaire engagée, est généralement inférieure à 5 %, de préférence
 10 inférieure à 3 %, la teneur en métal noble est dans le catalyseur généralement inférieure à 2% poids.

L'élément hydro-déshydrogénant peut également être une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VI (par exemple le molybdène ou le tungstène) et d'au
 15 moins un métal ou composé du groupe VIII (par exemple le nickel ou le cobalt). La concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux par rapport au support, est généralement comprise entre 5 et 40 % poids, de préférence entre 7 et 30 % poids. Le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI est de préférence
 20 compris entre 0,05 et 0,8; de préférence entre 0,13 et 0,5.

Ce peut être également le rhénium et/ou le niobium, pris seul ou en combinaison avec les éléments des groupes VIII et VI.

Ce type de catalyseur peut avantageusement contenir du phosphore, dont la teneur,
 25 exprimée en oxyde de phosphore P_2O_5 par rapport au support, sera généralement inférieure à 15 % poids, de préférence inférieure à 10 % poids.

Dans le cas du traitement d'une charge réelle le tamis moléculaire selon l'invention est préalablement mis en forme. Selon une première variante, le tamis moléculaire peut
 30 être soumis au dépôt d'au moins un métal du groupe VIII de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium, et mis en forme par toute technique connue de l'homme du métier. Il peut en particulier être mélangé à une matrice, généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière.
 35 La teneur en tamis moléculaire du mélange ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,5 et 99,9 % et avantageusement comprise entre 5 et 90 % en poids par

rapport au mélange (tamis moléculaire + matrice) ou encore entre 10 et 90% et plus préférentiellement entre 20 et 70%.

5 Dans la suite du texte on désignera par le terme support le mélange tamis moléculaire + matrice.

La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgate), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone,
10 les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, et leurs mélanges. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

Le métal hydrogénant du groupe VIII, de préférence Pt et/ou Pd, peut également très
15 avantageusement être déposé sur le support par tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant le dépôt du métal sur le tamis moléculaire. On peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où le compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, le rapport de compétition étant au moins égal à environ 20 et
20 avantageusement d'environ 30 à 200. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétramine du platine ou un complexe tétramine du palladium : ces derniers se déposeront alors pratiquement en totalité sur le tamis moléculaire. Cette technique d'échange cationique peut également être utilisée pour déposer directement le métal sur la poudre de tamis moléculaire, avant son mélange éventuel avec une matrice.

25 Le dépôt du métal (ou des métaux) du groupe VIII est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures. On peut procéder ensuite à une réduction sous hydrogène, généralement à une température comprise entre 300 et 600°C pendant 1 à 10 heures, de préférence on opérera entre
30 350° et 550°C pendant 2 à 5 heures.

On peut également déposer le platine et/ou le palladium non plus directement sur le tamis moléculaire, mais sur la matrice (le liant aluminique), avant ou après l'étape de
35 mise en forme, en mettant en œuvre un échange anionique avec de l'acide hexachloroplatinique, de l'acide hexachloropalladique et/ou du chlorure de palladium en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. En général

après le dépôt de platine et/ou de palladium, le catalyseur est comme précédemment soumis à une calcination puis réduit sous hydrogène comme indiqué ci-dessus.

5 Pour ce qui est de la fonction hydrogénante comportant les métaux du groupe VIII non noble ou association d'oxydes de métaux des groupes VI et VIII non nobles, elle peut être introduite dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières.

10 Elle peut être introduite en partie seulement (cas des associations d'oxydes de métaux des groupes VI et VIII) ou en totalité au moment du malaxage du tamis moléculaire selon l'invention, avec le gel d'oxyde choisi comme matrice. Elle peut être introduite par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné constitué du tamis moléculaire selon l'invention dispersé dans la matrice choisie, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux choisis lorsque ceux-ci
15 appartiennent au groupe VIII. Elle peut être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution des précurseurs des oxydes des métaux du groupe VIII (notamment le cobalt et le nickel) lorsque les précurseurs des oxydes des métaux du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) ont été préalablement introduits au moment du malaxage du support. Elle
20 peut enfin être introduite par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support calciné constitué d'un tamis moléculaire selon l'invention et de la matrice, par des solutions contenant les précurseurs des oxydes de métaux des groupes VI et/ou VIII, les précurseurs des oxydes de métaux de groupe VIII étant de préférence introduits après ceux du groupe VI ou en même temps que ces derniers. Les méthodes par
25 imprégnation conduisent au dépôt du métal du groupe VIII sur le liant essentiellement.

Dans le cas où les oxydes des métaux sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de calcination intermédiaire du catalyseur devra être effectuée à une température comprise entre 250 et 600°C.

30 L'imprégnation du molybdène peut être facilitée par ajout d'acide phosphorique dans les solutions de paramolybdate d'ammonium.

35 Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière. La teneur en tamis moléculaire du mélange ainsi obtenu est généralement comprise entre 0,5 et 99,9% et avantageusement comprise entre 10 et 90% en poids

par rapport au mélange (tamis moléculaire + matrice), et de préférence entre 20 et 70%.

5 Le dépôt du dernier métal est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures.

10 Il est ensuite généralement procédé à une sulfuration du catalyseur avant mise en contact avec la charge, par toute méthode connue de l'homme du métier. Dans ce cas le catalyseur contient donc avantageusement du soufre.

Le catalyseur selon l'invention est utilisé pour la conversion des hydrocarbures, et en particulier dans un procédé de réduction du point d'écoulement tel que défini ci-après.

15 Ledit procédé de réduction du point d'écoulement tel que défini ci-après peut-être également mis en oeuvre avec un catalyseur contenant une zéolithe EU-1. Telle qu'obtenue par synthèse avec la formule précédemment exprimée, en particulier avec un rapport Si/T de 5 à 600, avantageusement de 10 à 300. Les zéolithes ayant des rapports Si/T inférieurs à 10 sont donc incluses.

20 Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur.

25 Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour traiter des charges variées allant de fractions relativement légères telles que les kérosènes et carburéacteurs jusqu'à des charges possédant des points d'ébullition plus élevés telles que les distillats moyens, les résidus sous vide, les gazoles, les distillats moyens issus du FCC (LCO et HCO) et les résidus d'hydrocraquage.

30 La charge à traiter est dans la majeure partie des cas une coupe C_{10}^{+} de point d'ébullition initial supérieur à environ 175 °C, de préférence une coupe lourde à point d'ébullition d'au moins 280°C et avantageusement à point d'ébullition d'au moins 380°C. Le procédé selon l'invention est particulièrement adapté pour traiter des
35 distillats paraffiniques tels que les distillats moyens qui englobent les gazoles, les kérosènes, les carburéacteurs, les distillats sous vide et toutes autres fractions dont le

point d'écoulement et la viscosité doivent être adaptés pour rentrer dans le cadre des spécifications

5 Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention peuvent contenir des paraffines, des oléfines, des naphènes, des aromatiques et aussi des hétérocycles et avec une proportion importante de n-paraffines de haut poids moléculaire et de paraffines très peu branchées également de haut poids moléculaire.

10 La réaction est conduite de façon à ce que le taux des réactions de craquage reste suffisamment faible pour rendre le procédé économiquement viable. Le taux des réactions de craquage est généralement inférieur à 40% poids, de préférence inférieur à 30% et avantageusement à 20%.

15 Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

20 Ces charges possèdent des teneurs en n-paraffines et en paraffines très peu branchées, à plus de 10 atomes de carbone, et à haut poids moléculaire, souvent supérieures à 30 % et jusqu'à environ 90 %, voire dans certains cas supérieures à 90 % poids. Le procédé est particulièrement intéressant lorsque cette proportion est d'au moins 60 % poids.

25 On peut citer comme exemples d'autres charges traitables selon l'invention et à titre non limitatif, les bases pour huiles lubrifiantes, les paraffines de synthèse issues du procédé Fischer-Tropsch, les polyalphaoléfinés à haut point d'écoulement, les huiles de synthèse etc... Le procédé peut également s'appliquer à d'autres composés contenant une chaîne n-alcane tels que définis précédemment, par exemple des
30 composés n-alkylcycloalcanes, ou comportant au moins un groupe aromatique.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère le procédé de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 170 et 500°C et de préférence entre 180 et 470°C, avantageusement 190-450°C ;
- la pression est comprise entre 1 et 250 bar et de préférence entre 10 et 200 bar;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h⁻¹.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

La charge à traiter possède de préférence une teneur en composés azotés inférieure à environ 200 ppm poids et de préférence inférieure à 100 ppm poids. La teneur en soufre est inférieure à 1000 ppm poids, de préférence inférieure à 500 ppm et de manière encore plus préférée inférieure à 200 ppm poids. La teneur en métaux de la charge, tels que Ni ou V, est extrêmement réduite, c'est-à-dire inférieure à 50 ppm poids, de manière préférée inférieure à 10 ppm poids et de manière encore plus préférée inférieure à 2 ppm poids.

Les composés obtenus par ledit procédé selon l'invention sont essentiellement monobranchés, dibranchés et multibranchés avec des groupes méthyles.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur C1 conforme à l'invention

La matière première utilisée est une zéolithe EU-1, qui est préparée selon l'exemple 1 du brevet EP 42226 B1 et possède un rapport Si/Al atomique global égal à 17,5 et un rapport atomique Na/Al égal 0,8.

25

Cette zéolithe EU-1 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 18 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH₄NO₃ 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour

chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé NH₄-EU-1/1 et possède un rapport Si/Al = 18,1 et un rapport Na/Al = 0,003. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 1.

5

Tableau 1

Echantillon	Adsorption	
	S _{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH ₄ -EU-1/1	434	0,18

Les cristallites de la zéolithe EU-1 se présentent sous forme de cristaux dont la taille varient de 0,6 µm à 3 µm.

- 10 La zéolithe NH₄-EU-1/1 est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés à 500°C durant 2 heures sous air puis imprégnés à sec par une solution de chlorure de platine tétramine [Pt(NH₃)₄]Cl₂, et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur
- 15 final C1 ainsi obtenu est de 0,7 % poids et la teneur en zéolithe exprimée par rapport à l'ensemble de la masse du catalyseur est de 20 % poids.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur C2 conforme à l'invention

- 20 La matière première utilisée est une zéolithe EU-1, qui est préparée selon l'exemple 4 du brevet EP 42226 B1 et possède un rapport Si/Al atomique global égal à 38,4 et contient du sodium.

- 25 Cette zéolithe EU-1 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 18 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH₄NO₃ 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé NH₄-EU-1/1 et possède un rapport Si/Al = 39,6 et un rapport Na/Al = 0,002. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 2.

30

Tableau 2

Echantillon	Adsorption	
	S _{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH ₄ -EU-1/2	427	0,18

- La zéolithe NH₄-EU-1/2 ainsi obtenue est alors soumise à un échange ionique par une solution de chlorure de platine tétramine [Pt(NH₃)₄]Cl₂ selon le mode opératoire
- 5 suivant. La zéolithe NH₄-EU-1/2 est mise en suspension dans une solution de nitrate d'ammonium de telle façon que le rapport molaire $R = [\text{NH}_4^+]/2 \cdot [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ soit égal à 25. La quantité de complexe [Pt(NH₃)₄]Cl₂ introduite est telle que la teneur en platine
- métallique (Pt) sur la zéolithe base sèche est de 0,8%
- La zéolithe Pt/NH₄-EU-1/2 ainsi préparée est alors malaxée avec de l'alumine de type
- 10 SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés à 550°C durant 4 heures sous air. La teneur en platine du catalyseur final C2 ainsi obtenu est de 0,16 % poids et la teneur en zéolithe exprimée par rapport à l'ensemble de la masse
- du catalyseur est de 20 % poids.

15

Exemple 3 : Préparation du catalyseur C3 conforme à l'invention

- La matière première utilisée est une zéolithe EU-1, qui est préparée selon l'exemple 5 du brevet EP 42226 B1 et possède un rapport Si/Al atomique global environ égal à 60
- 20 et contient du sodium.

- Cette zéolithe EU-1 subit tout d'abord une calcination dite sèche à 550°C sous flux d'air sec durant 18 heures. Puis le solide obtenu est soumis à quatre échanges ioniques dans une solution de NH₄NO₃ 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour
- 25 chaque échange. Le solide ainsi obtenu est référencé NH₄-EU-1/1 et possède un rapport Si/Al = 63 et un rapport Na/Al inférieur à 0,002. Ses autres caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau 3.

Tableau 3

Echantillon	Adsorption	
	S _{BET} (m ² /g)	V(P/P ₀ = 0,19) ml N ₂ liquide/g
NH ₄ -EU-1/3	449	0,19

La zéolithe $\text{NH}_4\text{-EU-1/3}$ est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés sont imprégnés à sec par une solution d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, et enfin calcinés sous air à 550 °C in-situ dans le réacteur. Les teneurs pondérales en oxydes actifs sont les suivantes (par rapport au catalyseur C3 ainsi préparé) :

- 5,2 % en poids d'oxyde de phosphore P_2O_5
- 15,2 % en poids d'oxyde de molybdène MoO_3
- 2,8 % en poids d'oxyde de nickel NiO

La teneur en zéolithe EU-1/3 dans l'ensemble du catalyseur C3 est de 20%.

Exemple 4 : Evaluation des catalyseurs C1 et C2 sur un résidu d'hydrocraquage

Les catalyseurs C1 et C2 ont été évalués pour traiter un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide.

Les caractéristiques de cette charge sont les suivantes :

Teneur en soufre (ppm poids)	13
Teneur en azote (ppm poids)	2
Point d'écoulement (°C)	+ 36
Point initial	292
10%	343
50%	425
90%	475
Point final	536

Les catalyseurs C1 et C2 dont la préparation est décrite respectivement dans les exemples 1 et 2 est utilisé pour préparer une huile de base à partir de la charge décrite ci-dessus.

Le catalyseur est préalablement réduit sous hydrogène à 450°C avant le test catalytique in situ dans le réacteur. Cette réduction s'effectue par paliers. Elle consiste en un palier à 150°C de 2 heures, puis une montée en température jusqu'à 450°C à la

vitesse de 1°C/min, puis un palier de 2 heures à 450°C. Durant ce protocole de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'H₂ par litre de catalyseur.

- 5 La réaction a lieu à 265°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 2 h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 1000 litres d'H₂ par litre de charge. Dans ces conditions opératoires la conversion nette en composés 400° (ayant un point d'ébullition inférieur à 400°C) est de 25 % poids et le rendement en huile de base est de 75 % poids.

- 10 Les caractéristiques de l'huile obtenue sont reportées dans le tableau ci-après.

	Catalyseur C1	Catalyseur C2
Indice de Viscosité VI	127	122
Point d'écoulement	-13	-18
Rendement Huile (% poids)	74	76

- 15 Ces exemples montrent tout l'intérêt à utiliser des catalyseurs selon l'invention, qui permettent d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

Exemple 5 : Evaluation du catalyseur C3

- 20 Le catalyseur C3 préparé dans l'exemple 3 a été évalué en hydroisomérisation d'un résidu d'hydrocraquage issu d'un distillat sous vide.

Les caractéristiques de la charge sont les suivantes :

Teneur en soufre (ppm poids)	105
Teneur en azote (ppm poids)	15
Point d'écoulement (°C)	+41
Point initial	365
5%	428
10%	438
50%	481
90%	495
95%	532
Point final	563

- L'unité de test catalytique comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Chacun des catalyseurs est sulfuré par un mélange n-hexane/DMDS + aniline jusqu'à 350 °C. La pression totale est de 12 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 1,0 h⁻¹.

La réaction a lieu à 300°C, sous une pression totale de 12 MPa, une vitesse volumique horaire 1,1h⁻¹ et un débit d'hydrogène de 1000l H₂ par litre de charge.

- 10 Les caractéristiques de l'huile après hydroisomérisation sont reportées dans le tableau ci-après.

Indice de viscosité VI	121
Point d'écoulement (°C)	-16
Rendement Huile/charge (% poids)	80

- 15 Cet exemple montre tout l'intérêt à utiliser un catalyseur selon l'invention, qui permet d'abaisser le point d'écoulement de la charge initiale, dans ce cas un résidu d'hydrocraquage, tout en conservant un haut indice de viscosité (VI).

REVENDECATIONS

1. Zéolithe EU-1 comprenant du silicium et un élément T choisi dans le groupe formé par Al, Fe, Ga, B et dans laquelle une partie des éléments T a été ôtée et le rapport atomique Si/T est d'au moins 10.
5
2. Zéolithe selon la revendication 1 dans laquelle Si/T est d'au moins 20.
3. Zéolithe selon la revendication 1 dans laquelle Si/T est supérieur à 60.
10
4. Zéolithe selon l'une des revendications précédentes dans laquelle Si/T est d'au plus 600.
5. Zéolithe selon l'une des revendications précédentes dans laquelle Si/T est d'au plus 300.
15
6. Zéolithe selon l'une des revendications précédentes dans laquelle T est l'aluminium (Al).
7. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications précédentes, par traitement par au moins une solution d'un acide.
20
8. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 6, par au moins un traitement thermique suivi par au moins un traitement par une solution d'un acide.
25
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la zéolithe est désaluminée par au moins un traitement thermique suivi d'au moins un traitement par un composé chimique désaluminant tel que l'hexafluorosilicate d'ammonium, le tétrachlorure de silicium, l'éthylènediaminetétraacétique ainsi que sa forme sodique et disodique.
30
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la zéolithe est désaluminée par au moins un traitement par un composé chimique désaluminant tel que l'hexafluorosilicate d'ammonium, le tétrachlorure de silicium, l'éthylènediaminetétraacétique ainsi que sa forme sodique et disodique.
35

11. Catalyseur comprenant une zéolithe EU-1 selon l'une des revendications précédentes.
- 5 12. Catalyseur selon la revendication 11 comprenant au moins une matrice et 0,5 à 99,5% poids de zéolithe EU-1 par rapport au mélange matrice + zéolithe.
13. Catalyseur selon l'une des revendications 11 à 12 comprenant en outre au moins un élément hydro-déshydrogénant.
- 10 14. Catalyseur selon la revendication 13 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est un métal noble.
- 15 15. Catalyseur selon la revendication 13 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VI et d'au moins un métal ou composé du groupe VIII non noble.
16. Catalyseur selon la revendication 15 contenant du phosphore.
- 20 17. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 11 à 16 pour la conversion des hydrocarbures.
- 25 18. Procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise en contact d'un catalyseur à base de zéolithe EU-1, au moins en partie sous forme acide, et au moins un élément hydro-déshydrogénant, à une température comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse volumique horaire entre 0,05 et 100h⁻¹, en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000l/l de charge.
- 30 19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant appartient au groupe VIII noble.
- 35 20. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est une combinaison d'au moins un métal ou un composé du groupe VI et d'au moins un métal ou un composé du groupe VIII non noble.

21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel le catalyseur contient du phosphore.
- 5 22. Procédé selon l'une des revendications 18 à 21 dans lequel le catalyseur contient une matrice et entre 0,5 et 99,9% poids de zéolithe EU-1 par rapport au mélange matrice + zéolithe.
23. Procédé selon la revendication 18 avec un catalyseur selon l'une des revendications 11 à 16.
- 10 24. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 175°C.
- 15 25. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 280°C.
26. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 380°C.
- 20 27. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge contient des paraffines ayant de 15 à 50 atomes de carbone.
28. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge contient des paraffines ayant de 15 à 40 atomes de carbone.
- 25 29. Procédé selon l'une des revendications 18 à 28, dans lequel le composé à traiter est présent dans une charge hydrocarbonée choisie dans le groupe formé par les distillats moyens, les gazoles, les résidus sous vide, les résidus d'hydrocraquage, les paraffines issues du procédé Fischer-Trosch, les huiles de synthèse, les coupes gazoles et distillats moyens issues du FCC, les huiles et les polyalphaoléfinés.
- 30

REVENDICATIONS

1. Zéolithe EU-1 comprenant du silicium et un élément T choisi dans le groupe formé par Al, Fe, Ga, B et dans laquelle une partie des éléments T a été ôtée et le rapport atomique Si/T est d'au moins 10.
5
2. Zéolithe selon la revendication 1 dans laquelle Si/T est d'au moins 20.
3. Zéolithe selon la revendication 1 dans laquelle Si/T est supérieur à 60.
10
4. Zéolithe selon l'une des revendications précédentes dans laquelle Si/T est d'au plus 600.
5. Zéolithe selon l'une des revendications précédentes dans laquelle Si/T est d'au plus 300.
15
6. Zéolithe selon l'une des revendications précédentes dans laquelle T est l'aluminium (Al).
7. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications précédentes, par traitement d'une zéolithe EU-1 obtenue par synthèse à l'aide d'au moins une solution d'un acide.
20
8. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 6, par au moins un traitement thermique d'une zéolithe EU-1 obtenue par synthèse suivi par au moins un traitement par une solution d'un acide.
25
9. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la zéolithe EU-1 obtenue par synthèse est désaluminée par au moins un traitement thermique suivi d'au moins un traitement par un composé chimique désaluminant tel que l'hexafluorosilicate d'ammonium, le tétrachlorure de silicium, l'éthylènediaminetétraacétique ainsi que sa forme sodique et disodique.
30
10. Procédé de préparation d'une zéolithe selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la zéolithe EU-1 obtenue par synthèse est désaluminée par au moins un traitement par un composé chimique désaluminant tel que l'hexafluorosilicate
35

d'ammonium, le tétrachlorure de silicium, l'éthylènediaminetétraacétique ainsi que sa forme sodique et disodique.

- 5 11. Catalyseur comprenant une zéolithe EU-1 selon l'une des revendications 1 à 6 ou une zéolithe EU-1 obtenue par le procédé de préparation selon l'une des revendication 7 à 10.
12. Catalyseur selon la revendication 11 comprenant au moins une matrice et 0,5 à 99,5% poids de zéolithe EU-1 par rapport au mélange matrice + zéolithe.
- 10 13. Catalyseur selon l'une des revendications 11 à 12 comprenant en outre au moins un élément hydro-déshydrogénant.
14. Catalyseur selon la revendication 13 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est un métal noble.
- 15 15. Catalyseur selon la revendication 13 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est une combinaison d'au moins un métal ou composé du groupe VI et d'au moins un métal ou composé du groupe VIII non noble.
- 20 16. Catalyseur selon la revendication 15 contenant du phosphore.
17. Utilisation du catalyseur selon l'une des revendications 11 à 16 pour la conversion des hydrocarbures.
- 25 18. Procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge comportant des paraffines de plus de 10 atomes de carbone, dans lequel la charge à traiter est mise en contact d'un catalyseur à base de zéolithe EU-1, au moins en partie sous forme acide, et au moins un élément hydro-déshydrogénant, à une température comprise entre 170 et 500°C, une pression entre 1 et 250 bar et une vitesse
- 30 volumique horaire entre 0,05 et 100h⁻¹, en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000l/l de charge.
19. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant appartient au groupe VIII noble.

20. Procédé selon la revendication 18 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est une combinaison d'au moins un métal ou un composé du groupe VI et d'au moins un métal ou un composé du groupe VIII non noble.
- 5 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel le catalyseur contient du phosphore.
22. Procédé selon l'une des revendications 18 à 21 dans lequel le catalyseur contient une matrice et entre 0,5 et 99,9% poids de zéolithe EU-1 par rapport au mélange
10 matrice + zéolithe.
23. Procédé selon la revendication 18 avec un catalyseur selon l'une des revendications 11 à 16.
- 15 24. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 175°C.
25. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 280°C.
20
26. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge a un point d'ébullition initial supérieur à 380°C.
27. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge contient
25 des paraffines ayant de 15 à 50 atomes de carbone.
28. Procédé selon l'une des revendications 18 à 23, dans lequel la charge contient des paraffines ayant de 15 à 40 atomes de carbone.
- 30 29. Procédé selon l'une des revendications 18 à 28, dans lequel le composé à traiter est présent dans une charge hydrocarbonée choisie dans le groupe formé par les distillats moyens, les gazoles, les résidus sous vide, les résidus d'hydrocraquage, les paraffines issues du procédé Fischer-Trosch, les huiles de synthèse, les
35 coupes gazoles et distillats moyens issues du FCC, les huiles et les polyalphaoléfines.

In re application of : Eric BENAZZI et al.

Serial No. : 09/103,528

Filed : June 24, 1998
For: EU-1 ZEOLITE CATALYST AND A PROCESS
FOR IMPROVING THE POUR POINT OF FEEDS
CONTAINING PARAFFINS

LAW OFFICES
MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
ARLINGTON COURTHOUSE PLAZA I
SUITE 1400
2200 CLARENDON BOULEVARD
ARLINGTON, VIRGINIA 22201